

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003747

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-071283
Filing date: 12 March 2004 (12.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 7 1 2 8 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

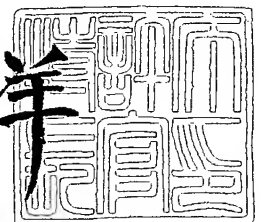
J P 2 0 0 4 - 0 7 1 2 8 3

出 願 人
Applicant(s): 株式会社東芝
富士色素株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 DTE04-001
【提出日】 平成16年 3月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09K 11/602
H05B 33/10

【発明者】
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2 - 1 - 1 多元物質科学研究所内
【氏名】 窪田 俊一

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県深谷市幡羅町一丁目 9 番地 2 株式会社東芝 深谷工場内
【氏名】 伊藤 武夫

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県川西市小花 2 丁目 2 3 - 2 富士色素株式会社内
【氏名】 坂井 和夫

【特許出願人】
【識別番号】 000003078
【氏名又は名称】 株式会社東芝

【特許出願人】
【識別番号】 591075467
【氏名又は名称】 富士色素株式会社

【代理人】
【識別番号】 100077849
【弁理士】
【氏名又は名称】 須山 佐一

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014395
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0007496

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

蛍光体の粒子と電子放出材の粒子とから成り、前記電子放出材の粒子が前記蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しないものであり、かつ該電子放出材粒子が前記蛍光体粒子の内部に含有され、あるいは前記蛍光体粒子間に密着して内包されていることを特徴とする電界発光蛍光体。

【請求項 2】

前記電子放出材が、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の電気抵抗値を有することを特徴とする請求項 1 記載の電界発光蛍光体。

【請求項 3】

前記電子放出材粒子の長径 (L) と短径 (D) の比であるアスペクト比 (L/D) が、1.5 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電界発光蛍光体。

【請求項 4】

前記電子放出材粒子の粒径が、前記蛍光体粒子の粒径を超えない大きさであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の電界発光蛍光体。

【請求項 5】

前記蛍光体粒子に対する前記電子放出材粒子の含有比率が、0.00001～50 重量 %であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の電界発光蛍光体。

【請求項 6】

蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料と、電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、

前記混合工程で得られた混合物を加熱して焼成することによって、蛍光体粒子とその内部に含有された前記電子放出材の粒子とからなる電界発光蛍光体を得る焼成工程とを具備することを特徴とする電界発光蛍光体の製造方法。

【請求項 7】

蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を混合し、加熱して焼成することによって蛍光体粒子を得る工程と、

前記工程で得られた蛍光体粒子と電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、

前記混合工程で得られた混合物を加熱して焼成することによって、蛍光体粒子とその内部に含有された前記電子放出材の粒子とからなる電界発光蛍光体を得る焼成工程とを具備することを特徴とする電界発光蛍光体の製造方法。

【請求項 8】

前記焼成工程で得られた電界発光蛍光体と前記蛍光体原料とを混合し加熱して焼成する工程を、さらに有することを特徴とする請求項 6 または 7 記載の電界発光蛍光体の製造方法。

【請求項 9】

蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を混合し、加熱して焼成することによって蛍光体粒子を得る工程と、

前記工程で得られた蛍光体粒子と電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、

前記混合工程で得られた混合物を、常温であるいは加熱しながら加圧処理することによって、前記蛍光体粒子をその粒子間に前記電子放出材粒子を内包させながら密着させる工程

を具備することを特徴とする電界発光蛍光体の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の電界発光蛍光体を含む発光体層を具備することを特徴とする電界発光素子。

【請求項 11】

前記電界発光蛍光体が誘電体マトリックス中に分散含有された発光体層を有し、かつ該発光体層の一方の主面に沿って配置された透明電極層と、他方の主面に沿って誘電体層を介して対向配置された背面電極層とをそれぞれ具備することを特徴とする請求項 10 記載

の電界発光素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】電界発光蛍光体とその製造方法およびそれを用いた電界発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、電界発光蛍光体とその製造方法に関する。また本発明は、電界発光蛍光体を用いた分散型電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロルミネセンス (EL) は、物質に電界 (電場) を印加したときに生じる発光現象をいい、このような発光を生じる蛍光体 (以下、電界発光蛍光体と示す。) は、近時、ディスプレイデバイス、あるいは液晶表示装置のバックライトなどの用途に使用されている。

【0003】

電界発光蛍光体としては、例えば、硫化亜鉛 (ZnS) を母体とし、これに付活剤として銅を、共付活剤として塩素、臭素、ヨウ素およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種を含有させた青緑色発光のものが用いられている。

【0004】

このような電界発光蛍光体の製造方法としては、図11 (a) に示すように、蛍光体母体である ZnS の生粉末 21 と酢酸銅などの銅含有化合物、およびアルカリ金属塩化物、アルカリ土類金属塩化物または塩化アンモニウムなど 22 を塩素源を兼ねた融剤 (フラックス) として混和し、不活性ガスまたは硫化性ガス雰囲気中 $1000 \sim 1200^{\circ}C$ の高温で加熱し、上記融剤を熔融することによって、図11 (b) のAに拡大して示すように、発光中心である Cu と Cl を ZnS の Zn 位と S 位とにそれぞれ置換・導入し、同時に ZnS 粒子を焼結して、蛍光体に必要な $25 \sim 50 \mu m$ の粒径に成長させる方法が知られている。ここで、Zn 位に置換された Cu はアクセプターとなり、Cl はドナーとなる。(例えば、特許文献1 参照)

【0005】

このようにして得られた電界発光蛍光体を、例えばヒマシ油のような誘電体中に混合・分散させて発光体層とするとともに、その両側に電極を配置しその少なくとも一方を透明電極として、分散型電界発光素子が形成される。そして、電極間に所定の電圧、周波数 ($1000V$, $1kHz$) の交流電圧を印加することにより、発光が得られる。

【0006】

この電界発光蛍光体の発光は、以下に示す機構によるものと考えられる。すなわち、図11 (b) のBに拡大して示すように、Zn 位に置換・導入されなかった一部の Cu は、 ZnS 結晶の転移、双晶界面のような線状もしくは面状の格子欠陥に沿って、針状の Cu_2S (もしくは Cu_xS) 23 として析出する。 Cu_2S は高電気伝導性化合物であり、その電気伝導性は ZnS よりも高い。

【0007】

なお、このような電界発光用の蛍光体は CRT 用の蛍光体と異なり、粒径が $5 \sim 30 \mu m$ と大きいうえに、添加される Cu 濃度が約 0.1 重量%と、CRT 用蛍光体 (約 0.01 重量%) に比べるとはるかに多くなっている。また、合成温度が、 ZnS の閃亜鉛鉱型 (低温相) ~ ウルツ鉱型 (高温相) の転移温度である $1020^{\circ}C$ よりも高く、立方晶 (閃亜鉛鉱型) と六方晶 (ウルツ鉱型) とが混在している。 Cu_2S は転移や積層欠陥などの格子欠陥に沿って析出するが、このような欠陥は立方晶と六方晶の界面に生じやすいので、前記した電界発光用の蛍光体は Cu_2S 析出物が形成されやすい特徴を有している。透過型電子顕微鏡による観察でも、 ZnS には閃亜鉛鉱型の (111) 面を境界面とする双晶があり、この境界面上の端部などに Cu_2S の析出物が見られる。析出物の直径は $20 \sim 40 nm$ 程度である。

【0008】

このように Cu_2S の針状析出物を含む蛍光体 ($ZnS:Cu, Cl$) を挟み込んだ電

極間に電圧をかけると、図12に示すように、高電気伝導性化合物である Cu_2S 析出物の先端部分に電界が集中し、この高電界により、陽極に近い側の先端から電子が、陰極に近い側の先端からは正孔がそれぞれ蛍光体中に放出される。蛍光体中において、電子はドナー準位に、正孔はアクセプター準位に捕らえられる。電圧の極性が変わったとき、電子はドナー準位から飛び出して蛍光体粒子中をはしり、もう一方の先端部近くの正孔と再結合して発光を生じる。(例えば、非特許文献2、非特許文献3参照)

【0009】

しかしながら、このような発光機構を有する従来の電界発光蛍光体においては、導電性の高い針状化合物である Cu_2S の析出が、出発原料組成、焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気のような合成条件によって間接的に決定され、図11(c)に示すように、析出物である Cu_2S 23の形状、析出濃度、分布状態などを直接制御することができなかった。そのため、安定した高い発光効率を有する電界発光蛍光体を得ることが難しかった。

【0010】

また、電界発光用の蛍光体として使用可能な蛍光体の種類に限られるため、発光効率、色度、寿命など、実用に向けての選択に限界があった。さらに、発光の始まる印加電圧、しきい電圧が高いため、駆動回路全体が高い耐圧性を有することが求められ、コスト的に高くつくという問題があった。

【特許文献1】特開平7-226353号公報

【非特許文献1】Journal of the Electrochemical Society, 109, 1043-1049 (1962).

【非特許文献2】Journal of the Electrochemical Society, 110, 733-748 (1963).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、発光効率が高く、良好な色度をもち、長寿命な電界発光蛍光体とその製造方法、および電界発光蛍光体を用いた電界発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の第1の発明は電界発光蛍光体であり、蛍光体の粒子と電子放出材の粒子とから成り、前記電子放出材の粒子が前記蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しないものであり、かつ該電子放出材粒子が前記蛍光体粒子の内部に含有され、あるいは前記蛍光体粒子間に密着して内包されていることを特徴としている。

【0013】

本発明の第2の発明は電界発光蛍光体の製造方法であり、蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料と、電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、前記混合工程で得られた混合物を加熱して焼成することによって、蛍光体粒子とその内部に含有された前記電子放出材の粒子とからなる電界発光蛍光体を得る焼成工程とを具備することを特徴としている。

【0014】

本発明の第3の発明は電界発光蛍光体の製造方法であり、蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を混合し、加熱して焼成することによって蛍光体粒子を得る工程と、前記工程で得られた蛍光体粒子と電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、前記混合工程で得られた混合物を加熱して焼成することによって、蛍光体粒子とその内部に含有された前記電子放出材の粒子とからなる電界発光蛍光体を得る焼成工程とを具備することを特徴としている。

【0015】

本発明の第4の発明は電界発光蛍光体の製造方法であり、蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を混合し、加熱して焼成することによって蛍光体粒子を得る工程と、前記工程で得られた蛍光体粒子と電子放出材の粒

子とを混合する混合工程と、前記混合工程で得られた混合物を、常温であるいは加熱しながら加圧処理することによって、前記蛍光体粒子をその粒子間に前記電子放出材粒子を内包させながら密着させる工程を具備することを特徴としている。

【0016】

本発明の第5の発明は電界発光素子であり、前記した第1の発明の電界発光蛍光体を含む蛍光体層を具備することを特徴としている。

【発明の効果】**【0017】**

本発明の電界発光蛍光体によれば、蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子が、蛍光体粒子の内部に含有されあるいは蛍光体粒子間に密着して内包されているので、 Cu_2S が自然発生的に形成された従来からの蛍光体に比べて、発光効率を向上させることができる。

【0018】

また、蛍光体母体が ZnS に限定されないうえに、種々の電子放出性材料を選択することができ、かつそのような電子放出材を高い濃度で包含させることができるので、発光色、輝度、寿命、コストなど、さまざまなデバイス要求に対応することができ、発光効率が高く、良好な色度を持ち、長寿命な電界発光蛍光体を得ることができる。

【0019】

さらに、この蛍光体を用いて発光体層を形成することによって、発光効率が高く高輝度の分散型電界発光素子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0020】**

以下、本発明を実施するための形態について説明する。本発明の第1の実施形態の電界発光蛍光体は、図1(a)～(f)にそれぞれ示すように、蛍光体の粒子1と電子放出材の粒子2とから成り、電子放出材の粒子2が蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しないものであり、かつこの電子放出材粒子2が蛍光体粒子1の内部に含有されている。

【0021】

また、第2の実施形態の電界発光蛍光体は、図2に示すように、蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子2が、蛍光体粒子1間に密着して内包されている。

【0022】

第1および第2の実施形態に使用される蛍光体としては、公知の蛍光体を挙げることができる。例えば、青緑の発光色を有する $\text{ZnS}:\text{Cu}$ だけでなく、高効率で鮮やかな発光を示す $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ や、高い色純度の緑発光を示す $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、高効率の青発光を示す $\text{ZnS}:\text{Ag}$ などを使用することができ、発光色、輝度、寿命、コストなどの種々の要求に対応することができる。実施形態に使用することができる蛍光体を、蛍光体母体および付活剤の原料とともに表1に示す。

【0023】

【表 1】

	蛍光体母体原料	付活剤原料	蛍光体
①	ZnO, SiO ₂	MnCO ₃	Zn ₂ SiO ₄ :Mn
②	ZnO, GeO ₂	MnCO ₃	Zn ₂ GeO ₄ :Mn
③	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ :Eu
④	ZnS	CuSO ₄ ·5H ₂ O	ZnS:Cu
⑤	ZnS	AgNO ₃	ZnS:Ag
⑥	Y ₂ O ₃ , S	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ :Eu
⑦	Y ₂ O ₃ , SiO ₂	Eu ₂ O ₃	Y ₂ SiO ₅ :Eu
⑧	Ga ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃ :Eu
⑨	MgO, Ga ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	MgGa ₂ O ₄ :Eu

【0024】

蛍光体粒子の粒径（平均粒径）は、10 nm～100 μmとし、より好ましくは100 nm～30 μmとする。蛍光体粒子の粒径が100 μmを超えると、しきい電圧の上昇を招き、また粒径が10 nm未満では、発光効率が大幅に低下してしまう。

【0025】

第1および第2の実施形態に使用される電子放出材は、10⁷ Ω・cm以下、好ましくは10⁴ Ω・cm以下、より好ましくは10⁰ Ω・cm（1 Ω・cm）以下の電気抵抗値を有している。電子放出材の電気抵抗値が10⁷ Ω・cmより高い場合には、十分な電子放出能を持たず、蛍光体の発光を生じさせることができない。電気抵抗値が低いほど好ましいが、以下に示すように、電子放出材の粒子形状によっても電子放出能は大きく影響を受ける。

【0026】

電子放出材粒子2の形状は、図3（a）に示すように、長径（L）と短径（D）の比であるアスペクト比（L/D）が1.5以上、より好ましくは2以上であることが望ましい。アスペクト比が大きいものほど電子放出能が高くなるが、図3（b）に示すように、形状が概ね（見かけ上）球状でアスペクト比が1であっても、後述するように、数nm程度の微細な突起や欠損部があれば、それらの端部である先鋭部から十分に電子を放出することができる。さらに、電子放出材粒子2の粒径は、前記した蛍光体粒子1の粒径を超えない大きさとすることが好ましい。

【0027】

本発明の実施形態に使用することができる電子放出材の種類とそれらの特性を、表2に示す。電子放出材粒子2としては、特に単層型あるいは多層型のカーボンナノチューブ（CNT）を使用することが望ましい。各種の金属粒子も好適するが、特にMo, W, Au, Ag, Pdなどの仕事関数が低い金属の粒子を使用することが好ましい。また、ATOやITOのような導電性酸化物、およびこれらの導電性酸化物で被覆された酸化チタン（TiO₂）などの複合導電性酸化物も使用することができる。

【0028】

【表 2】

No	材料名	特 性		
		粉体抵抗 Ω/cm	形状	粒径ほか (μm)
1-(1)	CNT 単層型 *1 単層型 多層型 *2 多層型 多層型	0.1 以下	針状 (アスペクト比=10000)	径...0.001 長さ...10
-(2)		0.1 以下	針状 (アスペクト比=1000)	径...0.001 長さ...1
-(3)		0.1 以下	針状 (アスペクト比=10)	径...0.005 長さ...0.05
-(4)		0.1 以下	針状 (アスペクト比=2000)	径...0.005 長さ...10
-(5)		0.1 以下	針状 (アスペクト比=200)	径...0.05 長さ...10
-(6)		0.1 以下	針状 (アスペクト比=20)	径...0.05 長さ...1
2-(1)	針状導電性酸化チタン *3 導電性酸化チタン	2-60	針状 (アスペクト比=10-25) 球状	径...0.2 長さ...2-5
-(3)		2-30		0.03-0.3
3	グラファイト	1 以下	針状 (アスペクト比=10-25)	幅...0.1-50 厚み...0.01-10
4-(1)	Ni	0.1 以下	鱗片状	幅...0.1-50 厚み...0.01-10
-(2)	Cu	0.1 以下	鱗片状	幅...0.1-50 厚み...0.01-10
-(3)	Al	0.1 以下	鱗片状	幅...0.1-50 厚み...0.01-10
-(4)	K ₂ O·nTiO ₂	0.1 以下	鱗片状	幅...0.1-50 厚み...0.01-10
5-(1)	Cu·Al	0.1 以下	不規則型	0.1-50
-(2)	Mg·Al	0.1 以下	不規則型	0.1-50
-(3)	Cr	0.1 以下	不規則型	0.1-50
-(4)	Co	0.1 以下	不規則型	0.1-50
6-(1)	ATO	0.1 以下	球状	0.01-10
-(2)	ITO	0.1 以下	球状	0.01-10
-(3)	ZnO	0.1 以下	球状	0.01-10
-(4)	MgIn ₂ O ₃	0.1 以下	球状	0.01-10
-(5)	CdGa ₂ O ₄	0.1 以下	球状	0.01-10
-(6)	Cu·Sn	0.1 以下	球状	0.01-10
-(7)	Zn	0.1 以下	球状	0.01-10
-(8)	Ag	0.1 以下	球状	0.01-10
-(9)	W	0.1 以下	球状	0.01-10
-(10)	Sb	0.1 以下	球状	0.01-10
-(11)	Au	0.1 以下	球状	0.01-10
-(12)	Mo	0.1 以下	球状	0.01-10

* 1 単原子層が円筒状に丸まって閉じた中空チューブ

(1-5nm X 100 μm Max)

* 2 数10層のグラファイト層が積層した中空チューブ

(4-50nm X 数10 μm)* 3 SbドープSnO₂を表面に被覆

【0029】

第1の実施形態の電界発光蛍光体では、蛍光体粒子1と電子放出材粒子2とを組み合わせることによって、図1 (b) ~ (f) に示す種々の構造を採ることができる。

【0030】

図1 (b) は、特にアスペクト比の大きい針状の電子放出材粒子2が蛍光体粒子1の内部に分散して含有されている構造、図1 (c) は、粒径の小さい微細な電子放出材粒子2が分散して含有されている構造、図1 (d) は、部分的に突起を有する球状の電子放出材粒子2が含有されている構造、図1 (e) は、外周に多数の突起を有する電子放出材粒子2が含有されている構造、図1 (f) は、蛍光体粒子1に近い大きさを有する巨大な電子放出材粒子2が蛍光体粒子1内に包含されている構造をそれぞれ示す。これらの構造を組み合わせた構造も可能である。

【0031】

発光蛍光体全体に対する電子放出材粒子2の含有比率は、0.00001～50重量%とすることが好ましく、より好ましくは0.0001～20重量%さらに好ましくは0.0001～5重量%とする。電子放出材粒子2の含有比率が50重量%より大きい場合には、発光部となる蛍光体部分が相対的に少なくなりすぎるばかりでなく、着色した電子放出材粒子2による光吸収のため、発光効率の低下を生じる場合がある。また、電子放出材粒子2の含有比率が0.00001重量%未満では、電子の放出が少なくなりすぎるため、輝度低下やしきい電圧の上昇が生じる。

【0032】

なお、電子放出材粒子2が蛍光体粒子1に完全に内包される構造の電界発光蛍光体（図1 (a)～(f) に示す。）、あるいは後述する第3の方法で製造された最外層に蛍光体被覆層を有する電界発光蛍光体においては、電子放出材粒子2の含有比率の上限が限りなく100重量%に近い値（例えば99.999%）であってもよい。しかし、電子放出材粒子2が蛍光体粒子1に完全には内包されず、その一部が表面から突き出した構造の電界発光蛍光体、あるいは電子放出材粒子2が蛍光体粒子1間に密着して内包された構造の電界発光蛍光体（図2に示す。）では、電子放出材粒子2の体色による蛍光体からの発光の吸収が生じるばかりでなく、電子放出材粒子2が白色などであって発光吸収がほとんど起こらない場合でも、含有比率の増大とともに発光の生じる蛍光体表面の面積が減少するので、含有比率の上限値を100重量%に近い値とすることは好ましくない。

【0033】

第1の実施形態の電界発光蛍光体は、例えば、以下に示す方法により製造される。

【0034】

第1の方法では、図4に示すように、まず、蛍光体母体を構成する元素を含む材料（以下、コア材と示す。）3と付活剤の元素を含有する材料（以下、付活剤原料と示す。）4とからなる蛍光体原料に、所定量の電子放出材粒子2を添加し、さらに必要に応じて塩化カリウムや塩化マグネシウムなどのフラックス（図示を省略。）を添加し、これらを湿式で混合する。具体的には、イオン交換水に蛍光体原料を分散させてスラリー状とし、これに電子放出材粒子およびフラックスを添加し攪拌機で混合した後、スラリーを乾燥容器に移し、乾燥機で乾燥させる。なお、乾式で混合することもできる。

【0035】

次に、蛍光体原料と電子放出材粒子2との混合物を、石英るつぼなどの耐熱容器に充填し、目的とする蛍光体を得るための条件（雰囲気、温度、時間）で加熱し焼成する。その後、得られた焼成物をイオン交換水（脱イオン水）などで洗浄し乾燥した後、必要に応じて、粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、蛍光体粒子1の内部に電子放出材粒子2が分散して含有された電界発光蛍光体を得ることができる。

【0036】

電子放出材がコア材3と付活剤原料4との反応を阻害するような場合には、以下に示す製造方法を採用することができる。

【0037】

第2の方法では、図5に示すように、まずコア材3と付活剤原料4とを混合し、加熱して焼成することによって蛍光体粒子1を得た後、得られた蛍光体粒子1に所定量の電子放出材粒子2を添加し、これらを湿式で混合し乾燥し、あるいは乾式で混合する。

【0038】

次いで、これらの混合物を石英るつぼなどの耐熱容器に充填し、蛍光体を得るための通常の条件で再び加熱し焼成した後、得られた焼成物を洗浄し乾燥することによって、蛍光体粒子 1 の内部に電子放出材粒子 2 が分散して含有された電界発光蛍光体を得ることができる。

【0039】

さらに、これら第 1 および第 2 の方法で得られた電界発光蛍光体では、電子放出材粒子 2 が蛍光体粒子 1 の内部に完全に包含されず、その一部が蛍光体粒子 1 の表面から突き出してしまうことがある。そして、このような電子放出材粒子 2 の露出部分は蛍光体の発光に関与しないため、発光効率が悪くなるが、以下に示す方法によれば、発光効率の低下を防ぎより発光効率の高い電界発光蛍光体を得ることができる。

【0040】

すなわち、第 3 の方法では、図 6 に示すように、第 1 の方法あるいは第 2 の方法で得られた電界発光蛍光体の粒子 5 に、さらにコア材 3 と付活剤原料 4 とを添加して混合し、加熱して焼成することにより、最外層に蛍光体からなる被覆層 6 を有する電界発光蛍光体を得ることができる。

【0041】

また、前記した電子放出材粒子の露出による発光効率の低下を防止するために、図 7 に示すように、電子放出材粒子 2 の蛍光体粒子 1 の表面から突出した部分 2 a を、酸またはアルカリによって溶解する方法を採ることができる。

【0042】

第 2 の実施形態の電界発光蛍光体は、以下に示すようにして製造することができる。すなわち、第 4 の方法では、図 8 に示すように、通常の方法で製造された蛍光体粒子 1 と電子放出材粒子 2 とを混合した後、混合物を常温で加圧処理するか、あるいは加熱しながら加圧処理することによって、蛍光体粒子 1 をその粒子間に電子放出材粒子 2 を内包させながら密着させる。こうして、電子放出材粒子 2 の発光に関する寄与を増大させ、発光効率の良好な電界発光蛍光体を得ることができる。

【0043】

このように製造される第 1 および第 2 の実施形態の電界発光蛍光体においては、コア材 3 および付活剤原料 4 に由来しない電子放出材の粒子 2 が蛍光体粒子 1 の内部に含有され、あるいは蛍光体粒子 1 間に密着して内包されているので、交流電場が印加されたとき、電子放出材粒子 2 の端部から電子の放出が行われ、接する蛍光体を励起して発光を効率的に生じさせることができる。そして、 Cu_2S のような電子放出性の物質が自然発生的に形成された従来の蛍光体に比べて、発光効率の向上が可能である。

【0044】

次に、こうして製造される電界発光蛍光体を含む発光体層を備えた電界発光素子について説明する。

【0045】

第 1 および第 2 の実施形態の電界発光蛍光体は、例えば有機分散型電界発光素子の発光体層に用いられる。

【0046】

図 9 は単色形（モノクローム）分散型電界発光素子を示し、前記した実施形態の電界発光蛍光体を、シアノエチルセルロースのような高誘電率を有する有機高分子バインダ（有機誘電体）中に分散させた発光体層 7 を有している。

【0047】

発光体層 7 の一方の主面には、ガラス基板やポリエステル（PET）フィルムのような透明基板 8 上に、ITO 膜や SnO_2 膜などの透明電極層 9 がスパッタ法、CVD 法、印刷法などにより形成された透明電極基板が配置されている。なお、この透明電極基板は、透明電極層 9 が発光体層 7 と接するように配置されている。

【0048】

また、発光体層 7 の他方の主面には、 TiO_2 やチタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）な

どの高誘電率の微粒子からなる誘電体層 10 が積層して形成され、その上に A1 箔のような金属箔あるいは金属膜からなる背面電極層 11 が配置されている。さらに、背面電極層 11 の上にシール板 12 が設けられ、これら全体を例えば熱圧着することによって、有機分散型電界発光素子が構成されている。なお、図示を省略したが、透明電極層 9 および背面電極層 11 からはそれぞれ電極が引き出されており、これら電極から発光体層 7 に交流電圧が印加されるように構成されている。

【0049】

図 10 は、3 色形の有機分散型電界発光素子を示す。この分散型電界発光素子においては、透明基板 8 上に ITO 膜などの透明電極層 9 が所定のピッチでストライプ状に形成されている。そして、このような透明電極層 9 上の対応する位置に、前記した実施形態の電界発光蛍光体を高誘電率を有する有機高分子バインダ中に分散させた発光体層 7 が、印刷法などにより形成されている。そして、青、緑、赤の 3 色の発光体層 7B, 7G, 7R は、各色が順に繰り返して配置されている。

【0050】

また、これらの発光体層 7 の上に、チタン酸バリウムなどの高誘電率の微粒子からなる誘電体層 10 が設けられ、その上に金属箔あるいは金属膜からなる背面電極層 11 が形成されている。背面電極層 11 はストライプ状に形成され、前面電極である透明電極層 9 に交差するように配置されている。さらにその上にシール板 12 が設けられ、全体が例えば熱圧着されて有機分散型電界発光素子が構成されている。

【0051】

背面電極層 11 と透明電極層 9 との間に高電圧を印加することにより、発光が得られる。そして、電圧印加を駆動回路により制御し、背面電極層 11 と透明電極層 9 とが交差する位置の発光体層 7 に交流電圧を印加し、青、緑、赤の各色の発光体層 7B, 7G, 7R をそれぞれ独立して発光させることにより、カラー画像を表示することができる。

【実施例】

【0052】

次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0053】

実施例 1

まず、蛍光体母体の原料（コア材）として酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）214.5 g、付活剤原料として酸化ユーロピウム（ Eu_2O_3 ）17.6 g、電子放出材として $Cu \cdot Sn$ 粉末（表 2 において 6-(6) で示す。）2 g をそれぞれ用意し、これらを湿式で混合した後、混合物を乾燥した。

【0054】

次いで、混合物を石英るつばに充填し、大気中または不活性ガス雰囲気中で 1300℃ の温度で 3 時間加熱して焼成した。焼成後、脱イオン水で洗浄し乾燥した。こうして $Cu \cdot Sn$ 粒子が含有された $Y_2O_3 : Eu$ 蛍光体を得た。

【0055】

こうして得られた蛍光体とヒマシ油とを混合したものを、2 枚の透明ガラス電極板の間に挟んで素子（パネル）を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。

【0056】

比較例 1 として、 $Cu \cdot Sn$ 粉末を添加することなく製造された $Y_2O_3 : Eu$ 蛍光体を用いて素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光を示さなかった。

【0057】

$Y_2O_3 : Eu$ 蛍光体粒子に $Cu \cdot Sn$ 粒子を包含させることにより、電界発光が生じることが確かめられた。

【0058】

実施例 2

コア材である硫化亜鉛 (ZnS) 粉末 1000 g に、付活剤原料である硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.68 g と、電子放出材として ZnO 粉末 (表 2 に 6-(3) で示す。) 10 g を適当量の脱イオン水とともに添加し、十分に混合した後乾燥した。

【0059】

次いで、混合物に必要な応じて硫黄および活性炭素を適当量添加し、石英るつばに充填した後、還元性ガス雰囲気または不活性ガス雰囲気、もしくは硫化性雰囲気加熱し焼成した。焼成条件は 950°C で 90 分とした。焼成後、脱イオン水で洗浄し乾燥した。こうして ZnO 粒子が含有された $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体を得た。

【0060】

こうして得られた蛍光体とヒマシ油とを混合したものを、2 枚の透明ガラス電極板の間に挟んで素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。

【0061】

比較例 2 として、 ZnO 粉末を添加することなく $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体を製造し、この蛍光体の発光特性を同様に評価した。その結果、 ZnO 粒子を含まない比較例 2 の蛍光体の初期輝度を 100 としたとき、実施例 2 の ZnO 粒子が含有された蛍光体の初期輝度は 142 となり、発光輝度が大幅に増大していることがわかった。

【0062】

実施例 3

コア材である酸化亜鉛 (ZnO) 155 g と酸化ケイ素 (SiO_2) 60 g、および付活剤原料である炭酸マンガンを (MnCO_3) 11 g に、電子放出材として $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粉末 (表 2 に 6-(6) で示す。) 1.1 g を加え、十分に混合した。

【0063】

次いで、混合物を高純度アルミナるつばに充填し、還元性ガス雰囲気または不活性ガス雰囲気下 1200°C で 6 時間加熱して焼成し、 $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粒子が含有された $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体を得た。

【0064】

こうして得られた蛍光体とヒマシ油とを混合したものを、2 枚の透明ガラス電極板の間に挟んで素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ発光が見られ、このときのしきい値は 20kHz で $1.1\text{kV}/\text{cm}$ であった。

【0065】

比較例 3 として、 $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粉末を添加することなく製造された $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体を用いて、素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ発光を示したが、しきい値は 20kHz で $1.4\text{kV}/\text{cm}$ であった。

【0066】

このように、実施例 3 では、 $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粉末を加えることで、電場のしきい値が大幅に低下し、発光に改善が見られた。なお、電場のしきい値が低下することは、電界発光素子において印加する電圧が低減されることを意味するので、このような印加電圧の低減により、回路部品の耐圧性を下げることができ、その結果表示装置などのコスト低減が実現できるという効果がある。

【0067】

また、比較例 3 の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の初期輝度を 100 としたとき、実施例 3 の $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粒子が含有された蛍光体の初期輝度は 127 となり、発光輝度が増大していることがわかった。

【0068】

実施例 4

電子放出材として表 2 中 5-(1) で示す $\text{Cu} \cdot \text{Al}$ 粉末を使用する以外は実施例 3 と同様にして、 $\text{Cu} \cdot \text{Al}$ 粒子が含有された $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体を製造し、この蛍光体を用いて電界発光素子 (パネル) を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、 $\text{Cu} \cdot \text{Al}$ 粉末を添加す

ることなく製造された $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体（比較例 3 で得られた蛍光体）の初期輝度を 100 として 132 となり、大幅に向上した。

【0069】

実施例 5

電子放出材として表 2 中 4-(2) で示す Cu 粉末を使用する以外は実施例 3 と同様にして、Cu 粒子が含有された $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体を製造し、この蛍光体を用いて電界発光素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、Cu 粉末を添加することなく同様にして製造された $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体（比較例 3）の初期輝度を 100 として 138 となり、大幅に向上した。

【0070】

実施例 6

電子放出材として表 2 中 1-(1) で示す CNT 粉末を使用する以外は実施例 3 と同様にして、CNT 粒子が含有された $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体を製造し、この蛍光体を用いて電界発光素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、CNT 粉末を添加することなく製造された $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体（比較例 3）の初期輝度を 100 として 146 となり、大幅に向上した。

【0071】

実施例 7

電子放出材として表 2 中 2-(1) で示す針状の導電性酸化チタン粉末を使用する以外は実施例 3 と同様にして $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体を製造し、この蛍光体を用いて電界発光素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、針状導電性酸化チタン粉末を添加することなく製造された $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体（比較例 3）を 100 として 124 となった。

【0072】

このように、電子放出材として針状導電性酸化チタン粉末のように抵抗値がやや高い化合物を使用しても、初期輝度が向上することがわかった。

【0073】

実施例 8

まず、実施例 3 と同様の方法で Cu・Sn 粒子が含有された $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体を製造した。次いで、得られた蛍光体に、蛍光体原料である酸化亜鉛 (ZnO) と酸化ケイ素 (SiO_2) および炭酸マンガンを加えて十分に混合した後、この混合物を実施例 3 と同様の条件で加熱焼成し、蛍光体被覆層を有する Cu・Sn 粒子含有 $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体を得た。

【0074】

次いで、この蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、実施例 3 で得られた電界発光素子の初期輝度を 100 として 131 となり、さらに大幅に向上した。

【0075】

実施例 9

酸化亜鉛 (ZnO) 15.5 g と酸化ケイ素 (SiO_2) 6.0 g および炭酸マンガンを ($MnCO_3$) 1.1 g に、電子放出材として表 2 中 6-(6) で示す Cu・Sn 粉末（粒径 $10\mu m$ ）1.1 g を加え、十分に混合した。この混合物を実施例 3 と同様の条件で加熱焼成し、Cu・Sn 粒子含有 $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体を得た。

【0076】

次いで、この蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、Cu・Sn 粉末を添加することなく製造された $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体（比較例 3）を 100 として 124 となり、向上がみられた。

【0077】

実施例 10

まず、酸化亜鉛 (ZnO) 155 g と酸化ケイ素 (SiO_2) 60 g および炭酸マンガ
ン (MnCO_3) 11 g を十分に混合した後、混合物を高純度アルミナるつぽに充填し、還
元性ガス雰囲気または不活性ガス雰囲気下 1200℃ で 6 時間加熱して焼成し、 Zn_2SiO_4 : Mn 蛍光体を得た。

【0078】

次いでこの蛍光体に、電子放出材として表 2 中 6-(6) で示す $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粉末 1.1 g を
加え、十分に混合した後、前記した焼成条件で再度加熱焼成し、 $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粉末が含有さ
れた Zn_2SiO_4 : Mn 蛍光体を製造した。この蛍光体を用いて電界発光素子を作製し
、得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。こ
のときの初期輝度は、 $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粉末を添加することなく製造された Zn_2SiO_4 : Mn
蛍光体 (比較例 3) の初期輝度を 100 として 134 となり、大幅に向上した。

【0079】

実施例 11

実施例 3 と同様の方法で $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粒子が含有された Zn_2SiO_4 : Mn 蛍光体を製造
した。次いで、得られた蛍光体を 25 重量% の塩酸中に加え、80℃ で 30 分間攪拌しな
がら洗浄した後、イオン交換水で 6 回洗浄した。

【0080】

次いで、こうして洗浄された蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所
定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は
、実施例 3 の $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粒子含有 Zn_2SiO_4 : Mn 蛍光体を用いて作製された電界発
光素子を 100 として 138 となり、洗浄により初期輝度がさらに向上した。

【0081】

実施例 12

まず、酸化亜鉛 (ZnO) 155 g と酸化ケイ素 (SiO_2) 60 g および炭酸マンガ
ン (MnCO_3) 11 g を十分に混合した後、混合物を高純度アルミナるつぽに充填し、還
元性ガス雰囲気または不活性ガス雰囲気下 1200℃ で 6 時間加熱して焼成し、 Zn_2SiO_4 : Mn 蛍光体を得た。次いでこの蛍光体に、電子放出材として表 2 中 6-(6) で示す
 $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粉末 1.1 g を加え、十分に混合した後、混合物を 100 MPa で加圧処理し
た。

【0082】

次に、加圧処理後の蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所定の電圧
、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、 $\text{Cu} \cdot$
 Sn 粉末を加えることなく製造された Zn_2SiO_4 : Mn 蛍光体 (比較例 3) の初期輝
度を 100 として 127 となり向上した。

【0083】

このように実施例 12 では、加圧処理により、蛍光体粒子間の隙間をなくするとともに
、蛍光体粒子間に電子放出材である $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粒子を内包させて蛍光体粒子との密着性を
増大させることにより、 $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粒子から放出される電子が蛍光体の発光に有効に用い
られ、発光効率が向上することがわかった。

【0084】

実施例 13

実施例 12 と同様にして Zn_2SiO_4 : Mn 蛍光体を製造した後、この蛍光体に電子放
出材として表 2 中 6-(6) で示す $\text{Cu} \cdot \text{Sn}$ 粉末 1.1 g を加え、十分に混合した。次いで
、この混合物を、100 MPa で加圧処理すると同時に、1000℃ で 2 時間加熱処理を
行った。

【0085】

次いで、加圧・加熱処理後の蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所
定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は

、Cu・Sn粉末を加えることなく製造された $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体（比較例3）の初期輝度を100として133となり大幅に向上した。

【0086】

このように実施例13では、加圧処理に加えて加熱を行うことで、加圧処理だけを行うよりもさらに蛍光体粒子間の隙間をなくし、蛍光体粒子間に電子放出材を内包させて蛍光体粒子との密着性を増大させることができ、発光効率が向上した電界発光蛍光体が得られることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明の電界発光蛍光体によれば、蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子が、蛍光体粒子の内部に含有されあるいは蛍光体粒子間に密着して内包されているので、例えば Cu_2S が自然発生的に形成された従来からの蛍光体に比べて、発光効率を向上させることができる。

【0088】

また、蛍光体母体が限定されないうえに、種々の電子放出性材料を選択することができ、かつそのような電子放出材を高い濃度で包含させることができるので、発光色、輝度、寿命、コストなど、さまざまなデバイス要求に対応することができ、発光効率が高く、良好な色度を持ち、長寿命な電界発光蛍光体を得ることができる。さらに、この蛍光体を用いて発光体層を形成することによって、発光効率が高く高輝度の分散型電界発光素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】第1の実施形態の電界発光蛍光体の構造を模式的に示す図である。

【図2】第2の実施形態の電界発光蛍光体の構造を模式的に示す図である。

【図3】第1および第2の実施形態に使用する電子放出材粒子2の形状を示す図である。

【図4】第1の実施形態の電界発光蛍光体を製造するための第1の方法を説明するための図である。

【図5】第1の実施形態の電界発光蛍光体を製造するための第2の方法を説明するための図である。

【図6】第1の実施形態の電界発光蛍光体を製造するための第3の方法を説明するための図である。

【図7】第1の実施形態の電界発光蛍光体の製造において、発光効率を上げるための別の方法を説明するための図である。

【図8】第2の実施形態の電界発光蛍光体を製造するための方法を説明するための図である。

【図9】単色形（モノクローム）の分散型電界発光素子の構造を示す斜視断面図である。

【図10】3色形の分散型電界発光素子の構造を示す斜視断面図である。

【図11】従来の電界発光蛍光体の製造方法を説明するための図である。

【図12】従来の電界発光蛍光体における発光機構を説明するための図である。

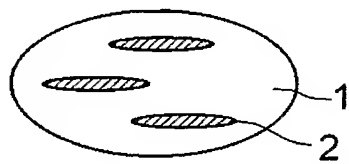
【符号の説明】

【0090】

1…蛍光体粒子、2…電子放出材粒子、3…コア材、4…付活剤原料、6…蛍光体からなる被覆層、7…発光体層、8…透明基板、9…透明電極層、10…誘電体層、11…背面電極層、12…シール板。

【書類名】 図面

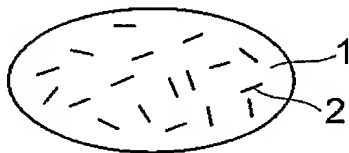
【図 1】



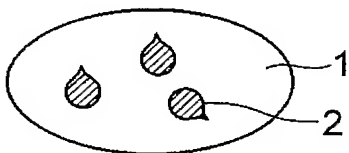
(a)



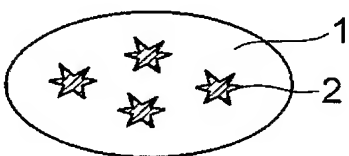
(b)



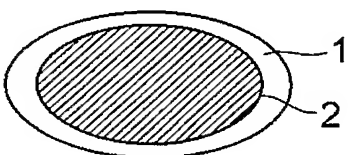
(c)



(d)

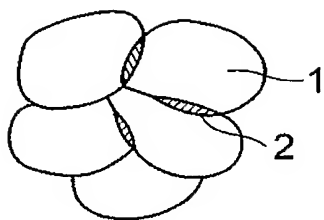


(e)

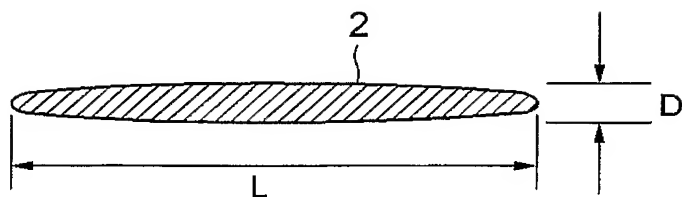


(f)

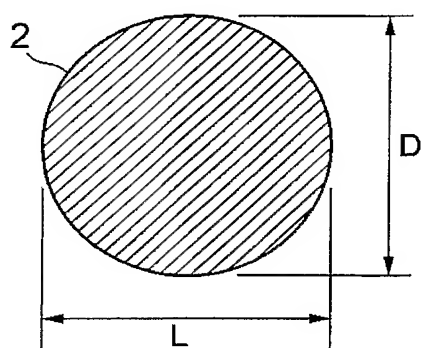
【図 2】



【図 3】

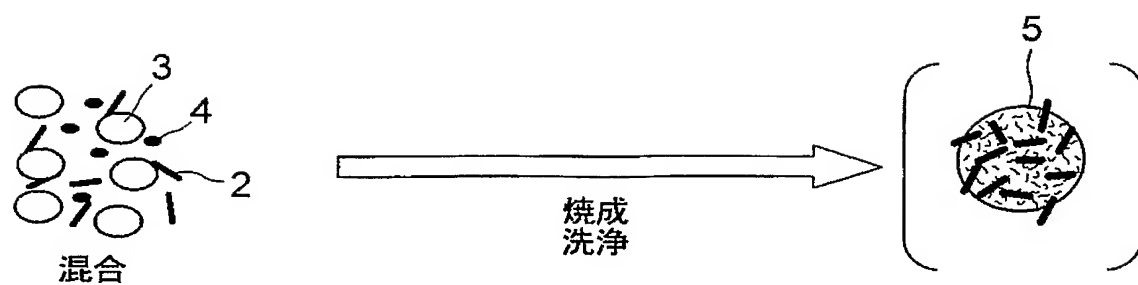


(a)

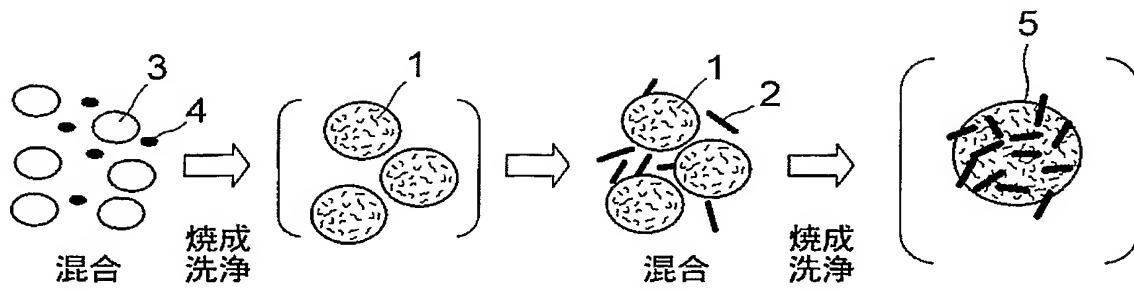


(b)

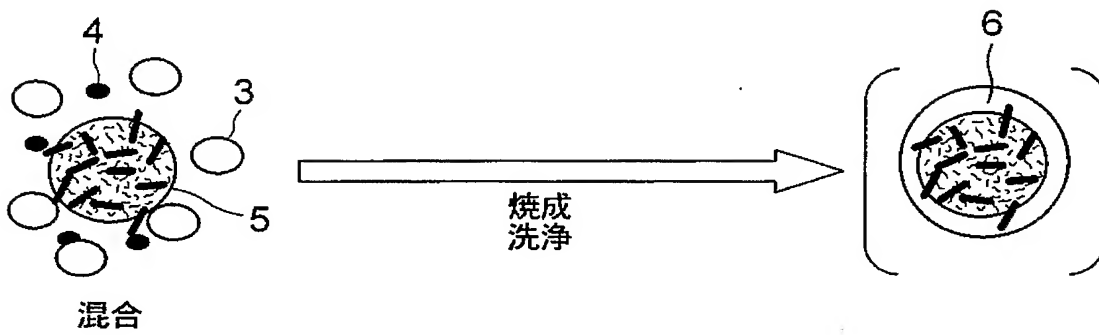
【図 4】



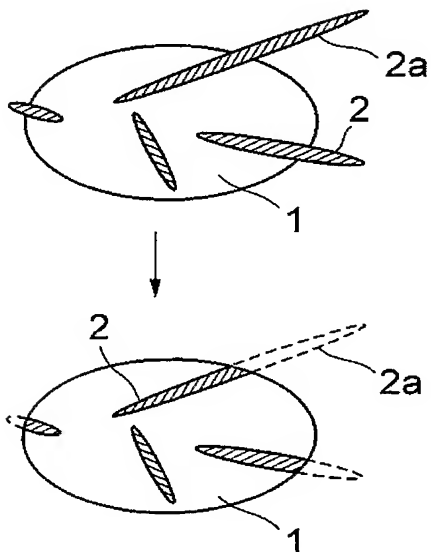
【図 5】



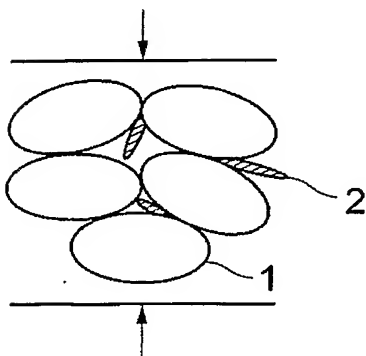
【図 6】



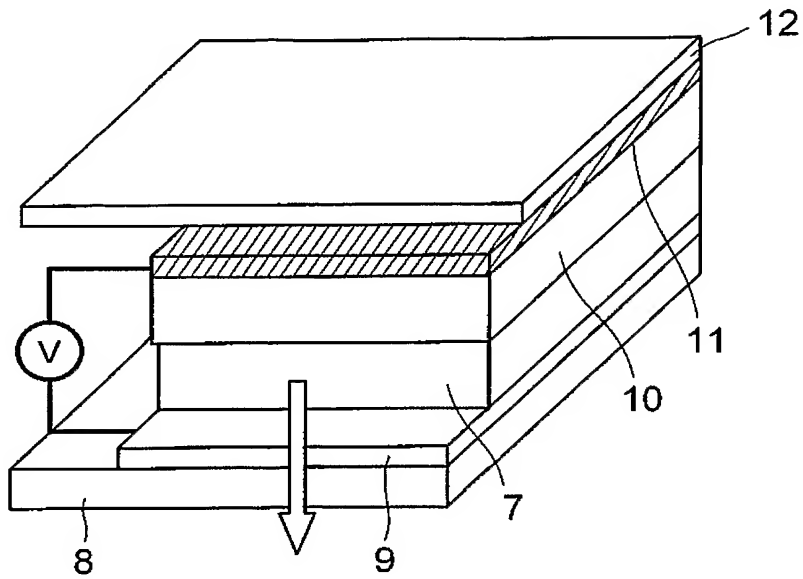
【図 7】



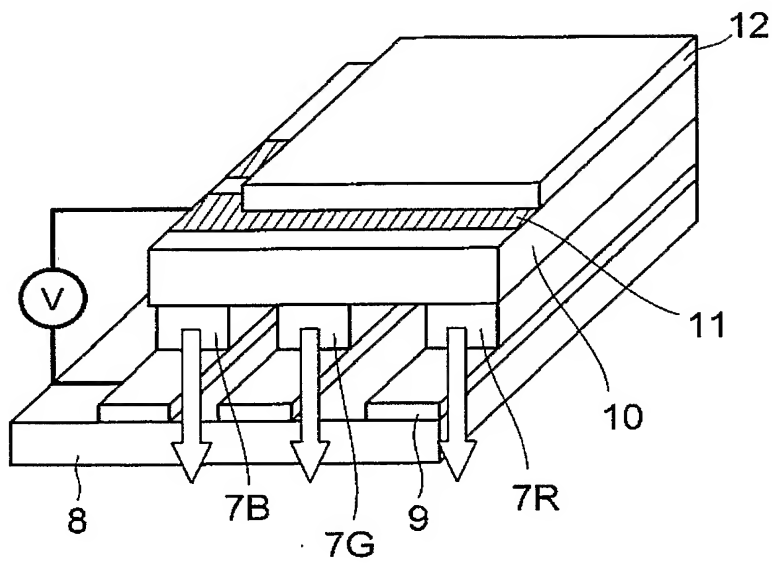
【図 8】



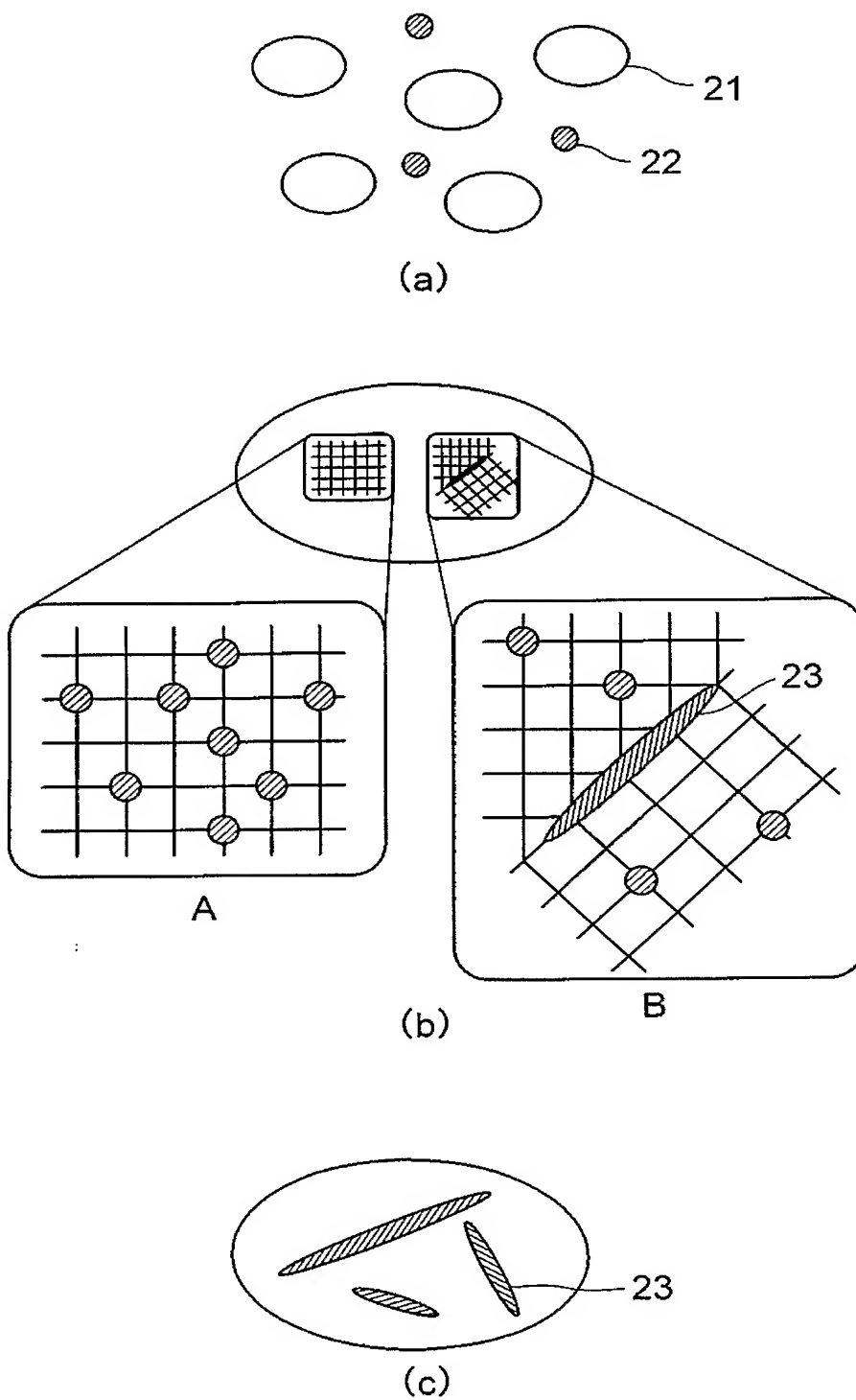
【図 9】



【図 10】

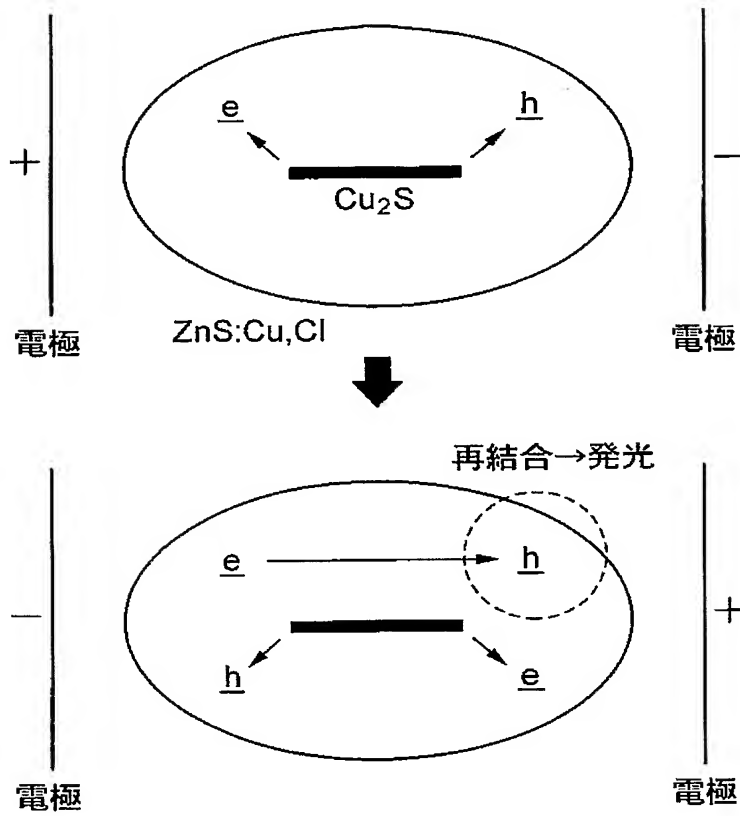


【図 11】



【図 12】

電界放出による電子・正孔の発生



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光効率が高く、良好な色度をもち、長寿命な電界発光蛍光体とその製造方法、および電界発光蛍光体を用いた電界発光素子を提供する。

【解決手段】 本発明の電界発光蛍光体は、蛍光体の粒子と、該蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子とから成り、電子放出材粒子が蛍光体粒子の内部に含有されている。また、電子放出材粒子が蛍光体粒子間に密着して内包された構造とすることもできる。さらに、本発明の電界発光素子は、この電界発光蛍光体が誘電体マトリックス中に分散含有された発光体層を有し、かつ発光体層の一方の主面に沿って配置された透明電極層と、他方の主面に沿って誘電体層を介して対向配置された背面電極層とをそれぞれ備えている。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 7 1 2 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 7 8]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年 7 月 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
氏 名	株式会社東芝

特願 2 0 0 4 - 0 7 1 2 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 7 5 4 6 7]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 3 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県川西市小花 2 丁目 2 3 - 2

氏 名

富士色素株式会社